

⑤

Int. Cl.:

C 23 b, 5/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 48 a, 5/20

⑩

# Offenlegungsschrift 1 521 062

⑪

Aktenzeichen: P 15 21 062.5 (U 9727)

⑫

Anmeldetag: 16. April 1963

⑬

Offenlegungstag: 14. August 1969

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 16. April 1962

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑰

Aktenzeichen: 187926

⑲

Bezeichnung: Wäßriges, saures, galvanisches Kupferbad

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: The Udylite Research Corp., Detroit, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Negendank, Dr.-Ing. H., Patentanwalt, 2000 Hamburg

㉓

Als Erfinder benannt: Creutz, Hans-Gerhard, Wayne; Stevenson, Richard M., Grosse Pointe Woods; Romanowski, Edward A., Troy; Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 5. 1968

DT 1521 062

ORIGINAL INSPECTED

Neue Unterlagen für die Offenlegungsschrift

PATENTANWÄLTE

DR. ING. H. NEGENDANK · DIPLO-ING. H. HAUCK · DIPLO-PHYS. W. SCHMIDT  
HAMBURG · MÜNCHEN

1521062

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 96 · NEUER WALL 41

TEL. 367428 UND 366110

P 15 21 062.5

TELEGR. NEGENDAPATENT HAMBURG

The Udylite Research Corporation

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 28

TEL. 5336088

TELEGR. NEGENDAPATENT MÜNCHEN

HAMBURG, 30. Oktober 1968

Wässriges saures galvanisches Kupferbad

Die Erfindung bezieht sich auf wässrige saure galvanische Kupferbäder, insbesondere saure Kupfersulfat- und Fluoroboratbäder, sowie die galvanische Abscheidung von Kupfer aus diesen Bädern, sowie auf Zusammensetzungen als Zusatz zu diesen Bädern.

Obwohl eine große Anzahl von organischen Verbindungen vorgeschlagen und benutzt worden ist, um die Korngröße herabzusetzen und den Glanz der Kupferscheidung aus sauren Bädern zu erhöhen, bleibt dennoch vieles zu wünschen übrig, und zwar hinsichtlich der Erlangung einer glänzenden Kupferplattierung mit guter glatter Oberflächenbeschaffenheit, die keine Streifenbildungen oder Rippenbildung aufweist und welche dieußerst hohe Duktilität der Kupferabscheidung, welche aus bekannten sauren Kupferbädern gewonnen wird, beibehält.

- 2 -

909833/1129

Wie in der deutschen Patentanmeldung (Aktenzeichen P 15 21 061.4) beschrieben ist, ermöglicht der Zusatz von 1,3-Dioxolanpolymerisaten, welche ein Molekulargewicht von wenigstens 296, jedoch vorzugsweise zwischen 296 und 30 000 aufweisen, zu sauren Kupferplattierungsbädern, die Erlangung einer glatten, biegsamen, halbglänzenden Kupferabscheidung von geringer Spannung, welche frei von Streifenbildungen ist. Wenn beispielsweise ein Poly-1,3-Dioxolan von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5000 in einem sauren Kupferbad aufgelöst wird, welches aus 150 bis 275 g/l Kuprisulfatpentahydrat und etwa 3 bis 70 g/l Schwefelsäure hergestellt ist und die aufgelöste Menge etwa 0,1 g/l beträgt, dann wird eine sehr glatte, halbglänzende Kupferplattierung erzielt, und zwar in einem Stromdichthebereich von der geringsten Stromdichte bis zum Entzündungspunkt oder der Grenzstromdichte, welcher bei üblicher Bewegung etwa bei 10 bis 15 Ampère/dm<sup>2</sup> liegt, jedoch bei sehr schneller Lösungsbewegung einen höheren Wert annimmt. Bei jedem sauren Fluoboratbad, welches etwa 150 bis 450 g je l oder mehr an Fluoborsäure enthält, ergeben dieselben Zusätze ähnlich ausgezeichnete Resultate auch bei höheren Stromdichten und bei denselben Badtemperaturen. Bei Polymerisaten von geringerem Molekulargewicht, z. B. etwa 400 bis 1000, sollten höhere Konzentrationen bis zu 5 g/l und darüber verwendet werden. Bei

den Polymerisaten mit höherem Molekulargewicht, z. B. etwa 5000 und darüber, können Konzentrationen von nur etwa 0,01 g/l mit guten Resultaten verwendet werden, insbesondere wenn andere organische Zusätze den Bädern zugesetzt werden.

Im Gegensatz zu anderen Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht verursachen die Dioxolanpolymerisate keine Streifenbildungen auf der Plattierung, und es ist nicht erforderlich, sie in Verbindung mit Chlorid- oder Bromidionen in Konzentrationen von etwa 0,02 bis 0,1 g/l und darüber zu verwenden, wie es bei anderen Polyäthern der Fall ist.

1,3-Dioxolan kann nach bekannten Polymerisationsverfahren in Polymerisate mit hohem Molekulargewicht übergeführt werden, nämlich durch Erwärmen des Dioxolans in Gegenwart eines sauren Katalysators, bis ein Polymerisat mit dem gewünschten Molekulargewicht entstanden ist, welches vorausgeseiit etwa 5000 beträgt. Der beste saure Katalysator für die Polymerisation des Dioxolans ist ein Bortrifluoridkatalysator. Die 1,3-Dioxolanpolymerisate sind Polyäther und bestehen aus sich abwechselnden Methylen- und Äthylengruppen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sind. Die Polymerisate mit endständigen Hydroxylgruppen können mit vielen organischen Verbindungen weiter

eingesetzt werden, welche ein reaktives Wasserstoffatom ausweisen, wie z. B. Alkohole, Glykole, Zucker, Acylamine, Chlorhydrine, Amide, Thioverbindungen, Alkoxalsulfonsäuren, Nitrile, Thiorylsulfonsäuren, Thio- und Thiol-Alkansulfonsäuren sowie Alkenolamine. Diese Polymerisate ergeben häufig bessere Ergebnisse als die entsprechenden Polydioxolane mit endständigen Hydroxylgruppen. Der in der Anmeldung benützte Ausdruck "1,3-Dioxolanpolymerisate"<sup>2</sup> soll auch diese Polymerisate mit umfassen. Der Rest der Verbindung, die aus den Dioxolen mit endständigen Hydroxylgruppen umgesetzt wird, darf nicht so beschaffen sein, daß er die wertvolle Wirkung des letzteren in der Brauchbarkeit beeinträchtigt. Im allgemeinen bildet der Rest des Polydioxolans mit endständigen Hydroxylgruppen wenigstens 10 Mol.-% des Zusatzes.

Es ist festgestellt worden, daß die genannten 1,3-Dioxolanpolymerisate und andere Polyätherverbindungen, die noch ausführlicher beschrieben werden, bei Verwendung in den sauren Kupferbädern mit sehr geringen Konzentrationen organischer Sulfide (Thiole, Thioäther und dergleichen, wie sie in der folgenden Tabelle I beschrieben sind, die galvanische Abscheidung einer glatten, glänzenden Kupferplattierung ermöglichen, ohne daß dabei die Biegsamkeit der Kupferabscheidung

nennenswert vermindert würde. Die organischen Sulfidverbindungen nach der Tabelle I erzeugen, wenn sie allein in den Bädern in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,04 g/l oder sogar bis zu 0,1 g/l verwendet werden, keinen starken Glanz; erst wenn sie in Konzentrationen von wenigstens 1 g/l eingesetzt werden, geben sie, wenn sie allein verwendet werden, Glanz und bringen auch dann nicht den höchsten Glanz hervor. Zum Beispiel wirken die sulfonierte organischen Sulfide, die zur Verwendung in sauren Kupferbädern zum ersten Mal in dem USA-Patent Nr. 2 424 887 beschrieben wurden, wie z. B. Thianthrensulfonsäuren, (Beispiel IV, Tabelle I) und die Phenyl-disulfidsulfonsäure (Beispiel V, Tabelle I) bei Verwendung in so geringen Konzentrationen, wie 0,0005 bis 0,01 g/l bei etwa 0,05 bis 0,2 g/l der 1,3-Dioxolanpolymerisate mit hohem Molekulargewicht in der Form mit, daß sie glänzende, biegsame Kupferabscheidungen geben. Wenn jedoch z. B. sulfonierte Thianthren allein oder mit einem ähnlichen sulfonierten organischen Sulfid in einem sauren Kupferbad nach dem Beispiel VIII des genannten Patentes verwendet wird, dann ist es erforderlich, 1 bis 2 l zu verwenden, um glänzende Plattierungen zu erzielen. Mit anderen Worten vermindert die Verwendung von Sulfid in Verbindung mit den 1,3-Dioxolanpolymerisaten mit hohem Molekulargewicht die erforderliche Kon-

zentration um ein 100-faches und ergibt außerdem einen besseren Glanz. Dasselbe gilt für die sulfonierten Phenyldisulfide und andere sulfonierte organische Sulfide, die in der Tabelle I aufgezeigt sind.

Wenn äußerst kleine Mengen der organischen Sulfide in Verbindung mit den 1,3-Dioxolanpolymerisaten von hohem Molekulargewicht verwendet werden, oder in Verbindung mit anderen Polyätherpolymerisaten, die noch ausführlicher beschrieben werden, dann wird der Glanz der Plattierung insbesondere in den Bereichen von geringer Stromdichte bei langer Benutzung der Bäder durch schädliche Zersetzungprodukte nicht nachteilig beeinflußt. Dieses ist ein unerwartetes Merkmal, weil bei der Verwendung des organischen Sulfides in einer Konzentration von mehr als 0,04 g/l sich bei einer ausgedehnten Elektrolyse schädliche Zersetzungprodukte (breakdown products) bilden.

Die organischen Sulfide enthalten wenigstens eine Sulfonsäuregruppe, und in der Tabelle I sind Beispiele für die Sulfide angegeben. Diese Sulfide können durch Gruppen, wie z. B. Methyl-, Chlor-, Brom-, Methoxy-, Äthoxy- und Hydroxy-Gruppen substituiert sein, insbesondere bei aromatischen und heterocyclischen

Sulfid- und Sulfensäuren, ohne daß grundsätzliche Veränderungen im Glanz entstehen. Die organischen Sulfid-Sulfensäuren können den Bädern als freie Säuren zugesetzt werden, oder als Salze, z. B. Alkalimetallsalze oder organische Aminosalze, wie Triäthanoleamin, Guanidin, Aminoguanidin, Phenylguanidin, Ethyldiamin und Pyridinsalze; der benutzte Ausdruck "Sulfensäure" schließt auch Salze ein. In den meisten Fällen wird es bevorzugt, die Sulfensäuren in Form von freien Säuren zu verwenden.

Die organischen Sulfide, wie sie z. B. in der Tabelle I aufgeführt sind, ergeben in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,01 oder 0,04 g/l glänzendes und in einigen Fällen stark glänzende Abscheidungen, ohne daß schädliche Streifenbildung oder Rippenbildung entstehen, wenn sie in Verbindung mit Polyäthern verwendet werden, wie z. B. mit Polyäthylenäthanolen und Glykolen mit hohem Molekulargewicht (durchschnittliches Molekulargewicht 220 bis wenigstens 30 000). Dieses ist ein unerwartetes Merkmal, da die Ergebnisse, die bei Verwendung beider Materialien allein erzielt werden, in keiner Weise darauf schließen lassen, daß eine bemerkenswerte Verbesserung des Glanzes eintreten würde, wenn die beiden Materialien gemeinsam verwendet werden. Der Ausschluß von Rippenbildung und

Streifenbildungen, die normalerweise beobachtet werden, wenn solche Polyäther in Abwesenheit von Bromid- oder Chloridionen verwendet werden, ist an sich ein unerwartetes und bedeutendes Ergebnis. Ferner ist festgestellt worden, daß Polyäther, z. B. Polypropylenpropylene, und insbesondere Polypropylenglykole eines durchschnittlich hohen Molekulargewichtes von etwa 290 bis 1000, welche starken Streifenbildungen verursachen, insbesondere dann, wenn das Molekulargewicht im oben genannten Bereich liegt, bei Verwendung im Konzentrativitätsbereich von etwa 0,1 bis 0,5 g/l keine Streifenbildung mehr verursachen und eine noch glänzendere Flüssigkeitsbildung hervorbringen als die Polyäthylenäthane oder Polyäthylenglykole von hohem Molekulargewicht, wenn diese in gleicher Weise mit den sehr geringen Konzentrationen der Verbindungen nach der Tabelle I verwendet werden.

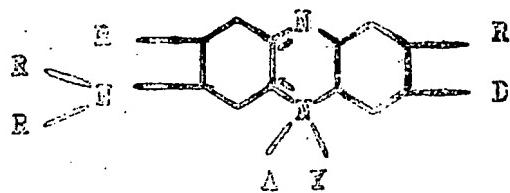
Die Polyäther, die in Verbindung mit der Erfindung verwendet werden können, sind diejenigen, die wenigstens drei, vorzugsweise wenigstens sechs, Äthersauerstoffatome enthalten und die frei von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffketten von mehr als sechs Kohlenstoffatomen sind. Es ist festgestellt worden, daß Verbindungen, welche Kohlenwasserstoffketten von mehr als sechs Kohlenstoffatomen enthalten, die Neigung haben,

bei Bewegung mittels Luft überzuschäumen und, was von größerer Bedeutung ist, den Glanz der Abscheidung zu vermindern, insbesondere in Bereichen geringerer Stromstärke. Die Polyäther schließen neben den erwähnten Dioxolanpolymerisaten Polyäther ein, welche von Äthylenoxyd oder Propylenoxyd oder Mischungen derselben abgeleitet sind. Sie können als Endgruppen andere als Hydroxylgruppen aufweisen, z. B. Amin-, Chlorid-, Bromid-, Sulfonsäure-, Merkapto- und Alkoxygruppen, welche 1 - 7 Kohlenstoffatome enthalten, sowie Naphthoxy-, Phenoxy- und Chlor-, Brom-, Nitro-, Methoxy- und Äthoxy-substituierte Phenoxygruppen, wie auch Alkylphenoxygruppen mit kurzer Kette, bei denen die Alkylgruppe weniger als 6 Kohlenstoffatome enthält.

In der Tabelle II sind Beispiele im Bad löslicher Polyätherderivate aufgeführt, die in der Erfindung verwendet werden können. Die bevorzugten Verbindungen hinsichtlich der besten Zusammenwirkung mit den Sulfiden zur Bildung eines glatten, streifenfreien, glänzenden, biegsamen Kupfers sind Dioxolanpolymerisate und die Polypropylenpropanole und Polypropylenglykole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 500 bis 1000.

Es ist ferner festgestellt worden, daß bei einem Zusatz niedriger Konzentrationen (0,001 bis 0,05 g/l) von Phenazinfarben, wie z. B. Janusgrün B, zu den Bädern gemäß der Erfindung der Glanz und die Ebnung weiter verbessert werden und eine sehr glänzende, sehr glatte, biegsame Kupferplattierung innerhalb eines viel größeren Plattierungsbereiches erzielt wird, welcher die Bereiche mit sehr niedriger Stromstärke einschließt. Diese Art des Glanzes und des äußerst großen Bereiches einer glänzenden Plattierung wird nicht erzielt, wenn Janusgrün B in Verbindung mit den organischen Sulfidverbindungen allein verwendet wird, oder wenn es mit den Verbindungen der Tabelle II allein verwendet wird. Auch der Glanz und die Biegsamkeit überschreiten bei weitem diejenigen, die mit Farben der Type Janusgrün B in Verbindung mit Thioharnstoffderivaten, wie Azetyl- oder Propionylthioharnstoff, erhalten werden.

Die Farben der Phenazinklasse (die Safranintype) und insbesondere die Phenazinazcfarben (z. B. Janusgrün B), welche die stark verbesserte glatte Oberflächenbeschaffenheit und den ausgedehnten Bereich einer glänzenden Plattierung ermöglichen, entsprechen den Angaben der folgenden Formel:



in welches R gleich H, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ist; A gleich E,  
CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  
ist; Y gleich Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -C<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -C<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  
HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder HSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist und D gleich H, CH<sub>3</sub>,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder

S

"

N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SR oder R'Cl.

ist, worin Z eine Verbindungsgruppe ist, die z.B. J.  
Dimethylylanilin, Anilin, Phenylendiamin und substituierte  
Aniline und Phenylendiamine, Naphthole und substituierte  
Naphthole, Phenole und substituierte Phenole, Thiazole,  
Benzothiazole und Aminobenzothiazole, die an eine Azo-  
Verbindung N=N gebunden ist.

Die bevorzugten Phenazinfarben sind diejenigen der  
Type Janusgrün B (Diäthyl-safranin-Azodimethylanilin oder  
Dimethylsafranin-Azodimethylanilin, C.I. Nos. 11045,  
11050) oder der Farbtype Janusschwarz R, auch C.I.  
11975 (Colour Index, Second Edition, Vol. 3, 1956-57),

909833/1129

- 12 - BAD ORIGINAL

da diese Verbindung die höchste Ebnung und den weitesten Bereich einer glänzenden Plattierung ermöglicht. Die Anionen dieser kationischen Farben sind im allgemeinen hinsichtlich der höchsten Wirksamkeit nicht von Bedeutung, obwohl ein Beweis für eine Ionenpaarung vorhanden ist, und keine Anionen, die beim Benetzen nicht oberflächenwirksam sind, sind wünschenswert. Oberflächenwirksame Anionen, wie z. B. Dodecylsulfonate, sind nicht erwünscht und neigen dazu, die Phenazinfarben niederzuschlagen.

In allgemeinen sind bei Verwendung von Phenazinfarben vorzugsweise Sulfonatanionen in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen in dem Bad vorhanden, anderenfalls vermindert die Ionenpaarung die Löslichkeit der Farben.

Wenn saure Kupferbäder verwendet werden, um Stahl oder eisenhaltige Gegenstände zu galvanisieren, wie z. B. Stoßstangen für Kraftfahrzeuge, Nabenhäuber und Druckrollen, dann kann zunächst ein vorläufiger Kupfer- oder Messingniederschlag aus einem Cyanidbad oder ein Nickelniederschlag aus einem sauren Nickelgalvanisierungsbad (pH von etwa 0,5 bis 5) benutzt werden, um schlecht haftende Tauchabscheidungen zu vermeiden. Es wird jedoch oft ein saurer Nickelnieder-

schlag (vorzugsweise aus einem Bad mit hohem Sulfatgehalt und geringem Chloridgehalt zur Verminderung des Einziehens von Chloridionen in das Kupferbad) bevorzugt, weil es eine Überwachung, Spülung und Abfallentfernung ermöglicht. Die bevorzugten sauren Kupferbäder sind saure Sulfat- und Fluoboratbäder, es können jedoch andere saure Kupferplattierungsbäder, die Komponenten, wie Kupfermethansulfonate, Kupfermethandisulfonate, Kupferäthansulfonate, Kupferäthandisulfonate, Kupferpropansulfonate, mit einem durch die freien Sulfonsäuren zugeführten Säureüberschuß enthalten, mit den Verbindungen der Zusätze gemäß der Erfindung verwendet werden, um einen hochglänzenden Überzug zu gewährleisten. Die anorganische Zusammensetzung der sauren Kupfergalvanisierungsbäder, wie z. B. das saure Sulfat oder das saure Fluoborat können in weiten Grenzen veränderlich sein, und tatsächlich kann der Säuregehalt bei der Verbindung der Zusätze gemäß der Erfindung erheblich niedriger sein als bei den üblichen Verbindungen. Wenn jedoch sehr geringe Säuregehalte verwendet werden, dann werden höhere Badspannungen benötigt. In den unten aufgeführten Beispielen, die zur Erläuterung von Bädern für glänzende Kupferabscheidungen dienen, werden die üblichen Arten von sauren Kupfersulfat- und Fluoboratbädern verwendet. Wenn die glänzenden Kupferplattierungen gemäß der Erfindung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre auf hohe Temperaturen erwärmt werden, dann

909833/1129

erscheint die aus dem Fluoboratbad stammende Plattierung stärker als die aus Sulfat stammende Plattierung.

Es können viele anorganische Kationen, die sich nicht in Form von Plattierungen aus den normalen sauren Kupferplattierungsbädern ausscheiden, in Konzentrationen bis zu wenigstens 25 g/l vorhanden sein, ohne daß schädliche Auswirkungen auftreten; Beispiele dieser Kationen sind Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Zink- und Cadmiumkationen. Die Konzentration der Chlorid- und/oder Bromidanionen sollte im allgemeinen unterhalb etwa 0,1 g/l gehalten werden und sollte vorzugsweise unterhalb etwa 0,02 g/l liegen. Im Interesse einer Durchführung der Plattierung mit höchster Geschwindigkeit und zur Erlangung günstigster Ergebnisse ist eine Luft- oder eine Kathodenstabbewegung oder eine Lösungs- und Kathodenstabbewegung wünschenswert. Die besten Badtemperaturen sind 25 bis 30 °C, obwohl niedrigere oder höhere Temperaturen (in einigen Fällen sogar bis zu 50 °C) zur Anwendung kommen können.

Obwohl bisher oberflächenaktive Substanzen, z. B. anionaktive, wie Natriumoctylsulfat, sulfonierte nicht-ionische Substanzen und nicht-ionische Polyoxyverbindungen in sauren Kupferplattierungsbädern oft mit guten Ergebnissen verwendet worden sind, werden sie in den Bädern gemäß der Erfindung nicht benötigt. Tatsächlich ist ihre Verwendung in Bädern, welche Phenazinfarben

908833/1129

enthalten, insbesondere der Type Janus B, unbedingt nachteilig.

Die organischen Sulfid- und Polyäthergruppen können in Form von einzelnen Molekülen in das Bad eingeführt werden, welche ggfs. mit einer der Phenazinfarben vermischt oder umgesetzt werden können, oder sie können als einfache chemische Verbindung eingeführt werden. Dieses ist durchführbar, da die Sulfide, Polyäther und Phenazinfarben alle im wesentlichen in gleichem Maße aus der Lösung austreten. Wenn z. B. die Verbindungen der Tabelle I in Konzentrationen von 0,0005 bis etwa 0,025 g/l verwendet werden, dann ist das Ausmaß ihrer Erschöpfung praktisch das gleiche wie das der Phenazinfarben, wenn sie in einer Konzentration von 0,001 bis 0,05 g/l verwendet werden.

Wenn saure Kupfersulfat-, Kupferfluoborate- oder Kupfermethansulfonatbäder verwendet werden, dann ist das Ausmaß der Erschöpfung der Zusätze nahezu das gleiche. Es können auch Bäder verwendet werden, welche die Sulfonate mit kurzen Alkylketten enthalten. Da jedoch die Löslichkeit der Kupfersalze dieser Verbindungen erheblich geringer ist als beispielsweise diejenige von Kupfermethan-, Äthan- oder Propanmonosulfonat, müssen sie in viel niedrigeren Konzentrationen verwendet

worüber als die Monosulfonate.

Es wird im allgemeinen bevorzugt, phosphorisierte Kupferanoden zu verwenden, insbesondere dann, wenn die Zusätze der sauren Bäder aus einer Zusammensetzung von Verbindungen bestehen, die aus den Tabellen I und II ausgewählt sind. Tatsache ist, wenn keine Kupferanoden verwendet werden, wie z. B. elektrolytisches Kupfer oder sauerstofffreie Kupferanoden, daß die Anodenkorrosion weniger glatt und auch der Glanz der Platte nicht so hoch sind. Warum die Platte weniger glänzend ist, ist nicht zu sagen. Die phosphorisierten Anoden enthalten etwa 0,02 bis 0,2 % Phosphor, und die Kathoden bei Zopfplattierung, welche mit diesen phosphorisierten Anoden verwendet wurde, enthält auch einen gleichen Prozentsatz an Phosphor, und es ist möglich, daß es dieser Einschluß ist, welcher den Glanz verbessert. Die phosphorisierten Kupferanoden enthalten im allgemeinen auch etwa 0,01 bis 0,05 % Silber und Spuren von Nickel, Eisen, Schwefel, Arsen, Antimon und Wismut. Die Kathodenplatte enthält noch weniger von diesen Unreinheiten. Das Silber scheint in Form von Chlorid ausgefüllt zu sein, was wahrscheinlich eine Erklärung dafür gibt, daß es in der Kathodenplatte in sehr viel geringerer Konzentration vorhanden ist. Wenn jedoch eine Phenazinfarbe, wie z. B. Janusgrün, ebenfalls in

den sauren Bädern vorhanden ist, dann ist der Glanz der Kupferplatte im wesentlichen unabhängig von der Art der verwendeten Kupferanode.

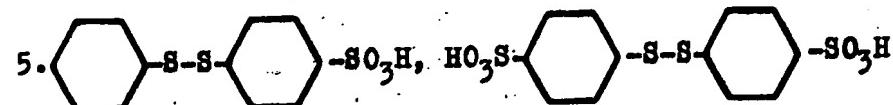
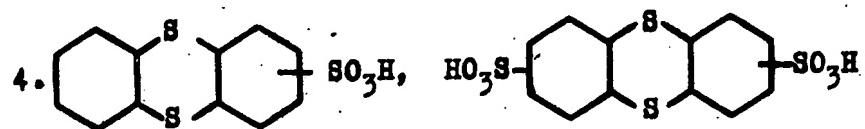
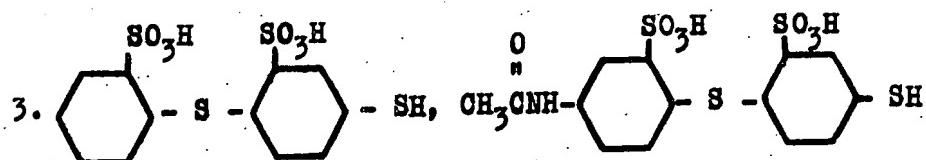
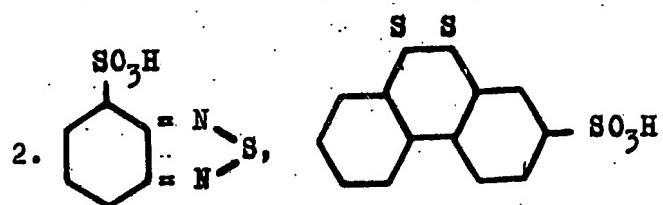
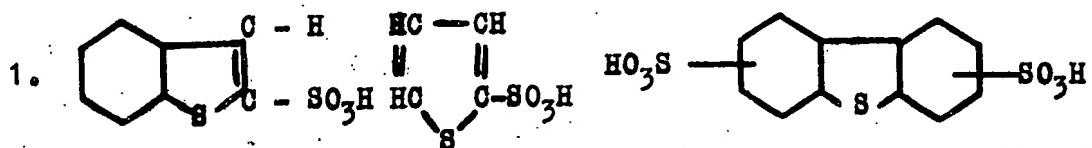
In der Tabelle I sind verschiedene Beispiele geeigneter Sulfide zur Verwendung gemäß der Erfindung aufgeführt, Tabelle II zeigt Beispiele für geeignete Polyäther.

Eine Anzahl von sauren Kupferplattierungsbädern für die Erzeugung hochgradig biegsamer, glänzender Kupferabscheidungen sind nach den Tabellen beschrieben.

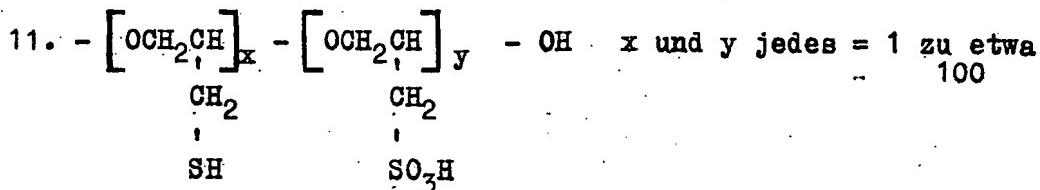
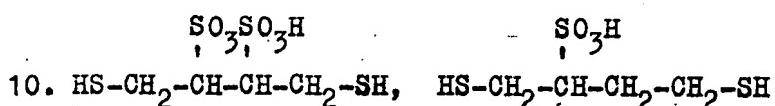
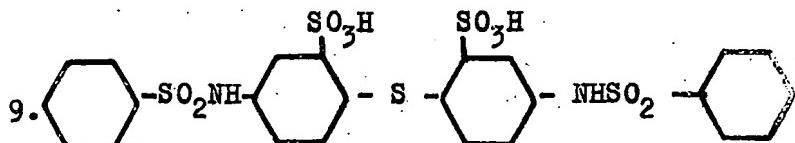
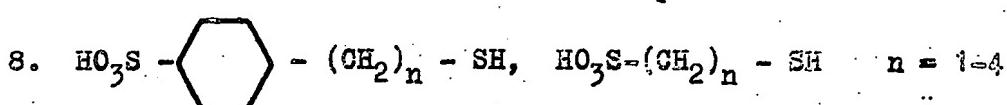
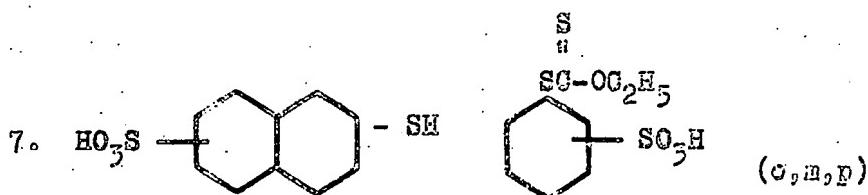
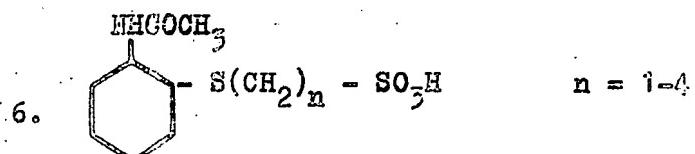
Die Bäder A und B geben keine so glänzende Plattierung wie die übrigen Bäder, bei denen Kombinationen von Zusatzmitteln zur Anwendung kommt, und werden zum Vergleich einbezogen. Der höchste Glanz, der weiteste Bereich für eine glänzende Plattierung und für die beste Oberflächenglättung werden erzielt, wenn Bäder zur Anwendung kommen, bei denen Janusgrün eines der Glanzmittel ist.

Tabelle I

Konzentrationsbereich 0.0005 bis 0.04 g/l bei Verwendung  
mit den Verbindungen der Tabelle II



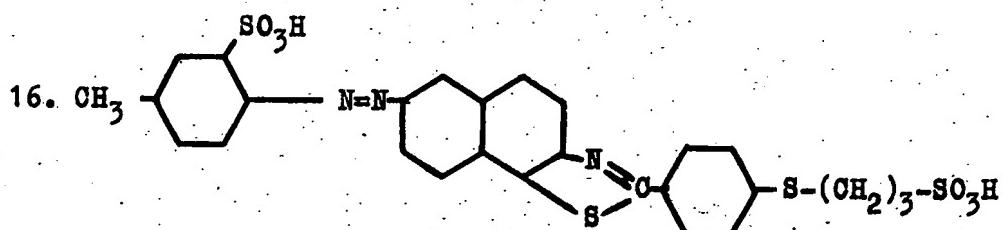
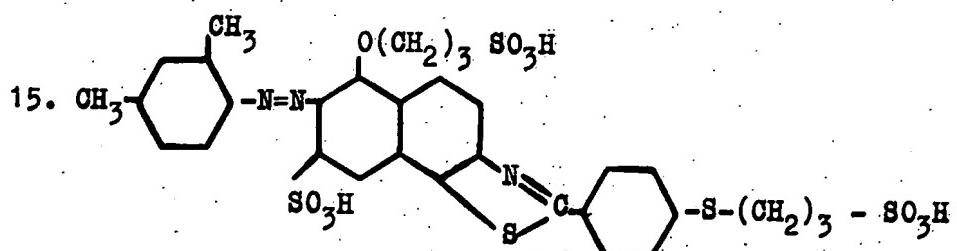
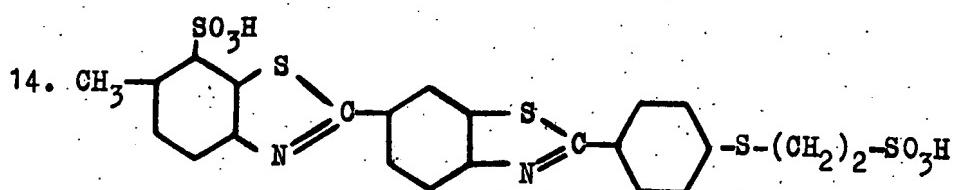
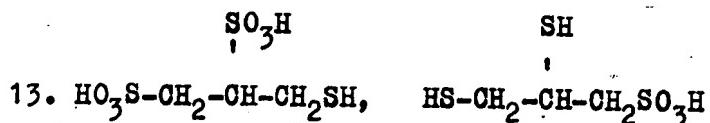
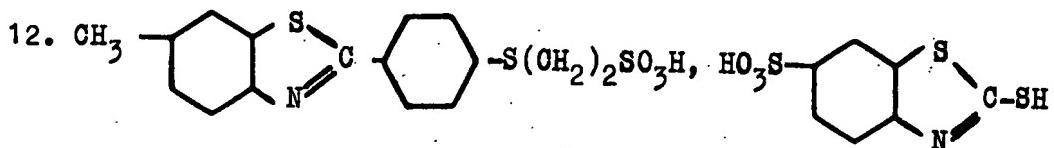
- 19 -

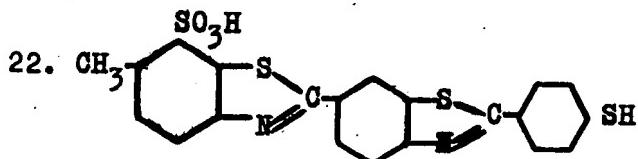
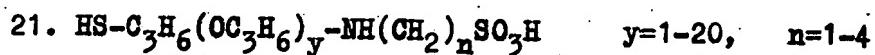
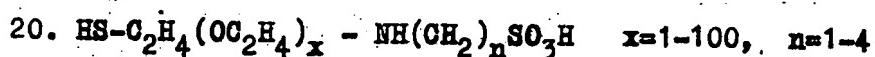
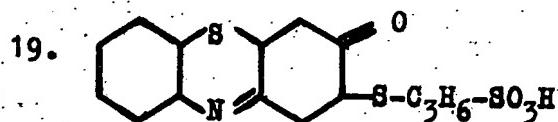
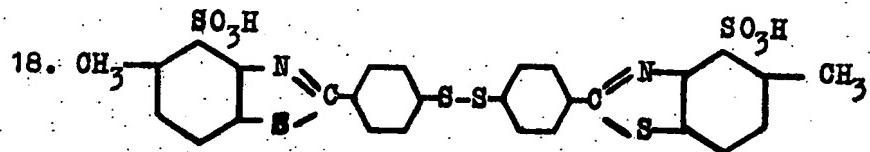
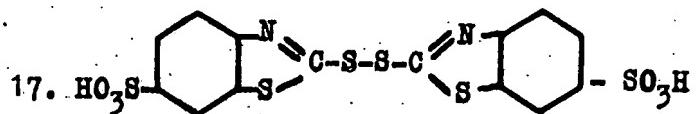


- 20 -

909833/1129

BAD ORIGINAL



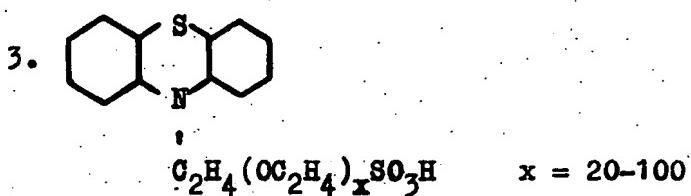
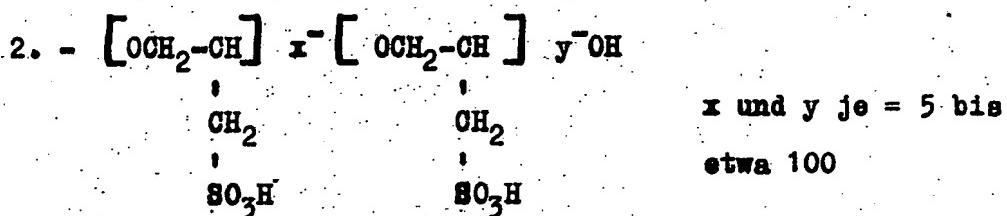
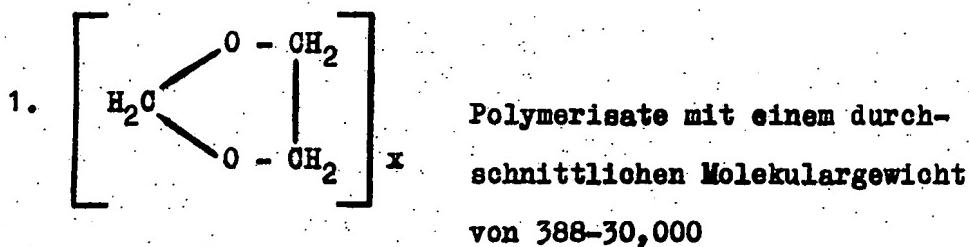


- 22 -

Tabelle II

(Polyäther)

(Konzentrationsbereich 0.01 bis 5 g/l. Die niedrigere Konzentration für die Arten mit höherem Molekulargewicht)

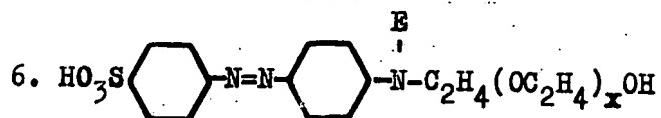
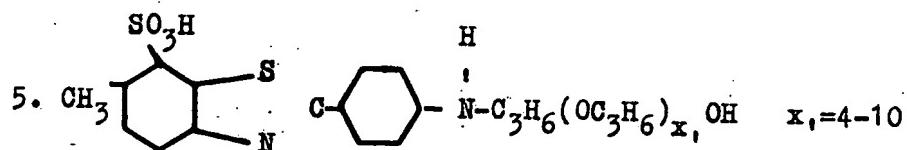
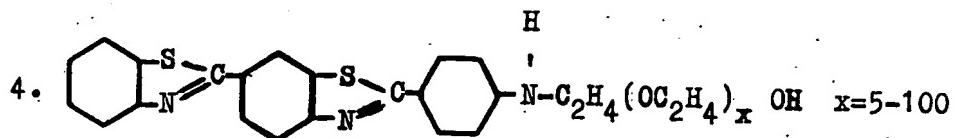


- 23 -

909833/1129

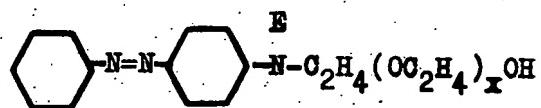
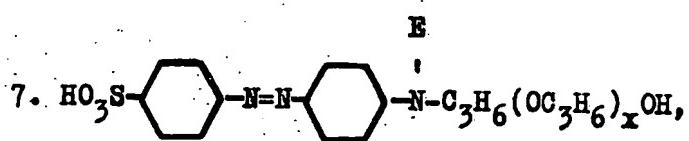
1521062

- 23 -



E=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>OH



- 24 -

909833 / 1129

8. HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) OH      durchschnittliches Molgewicht =  
                   9-1,000      400-50,000 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-)<sub>x</sub>  
                                       x=10 - 1,000

9. HO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) OH      durchschnittliches Molgewicht =  
                   5-20      350-1,000 (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-)<sub>y</sub>  
                                       y=4 - 20

10. HS-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) OH  
                   9-100

11. H<sub>2</sub>N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) OH,      H<sub>2</sub>N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) NH<sub>2</sub>,  
                   9-600      5-500

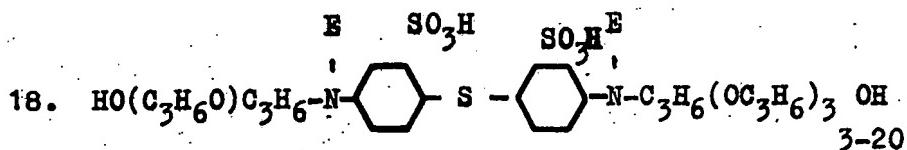
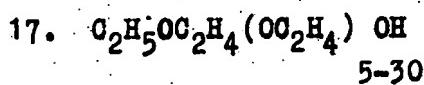
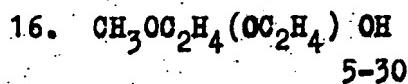
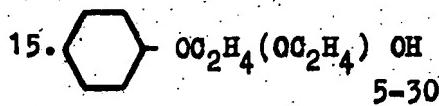
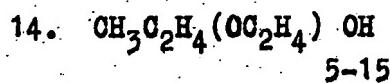
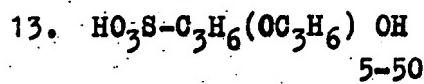
HO<sub>3</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) OH  
                                       5-1,000

12. H<sub>2</sub>N-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) OH,      H<sub>2</sub>N-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)NH<sub>2</sub>,  
                   5-20      3-20

HO<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-OH  
                                       3-30

1521062

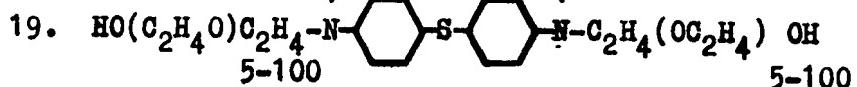
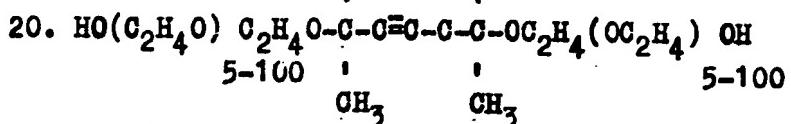
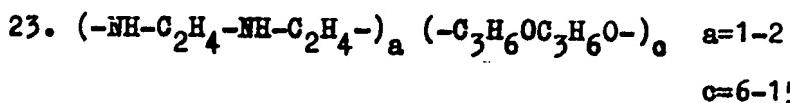
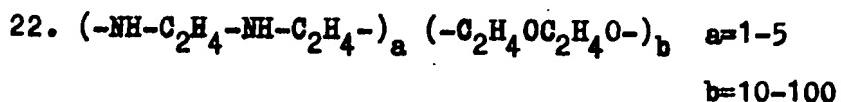
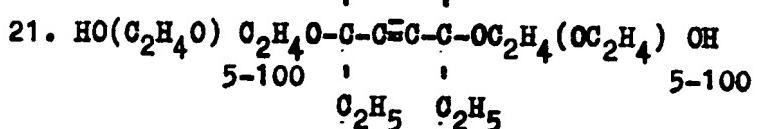
- 25 -



- 26 -

909833 / 1129

E                    B

CH<sub>3</sub>              CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>              CH<sub>3</sub>Beispiel AKonzentration g/lCuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O              150 - 225H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>              30 - 751,3-Dioxolanpolymerisat mit einem  
durchschnittlichen Molgewicht von  
5.000              0.03 - 0.15

Temp. 20 - 35°C

Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm<sup>2</sup>

909833 / 1129

ORIGINAL INSPECTED  
- 27 -

1521062

- 27 -

Beispiel B

	<u>Konzentration g/l</u>
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	150 - 425
$\text{HBF}_4$	10 - 30
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0 - 30
1,3-Dioxolanpolymerisat mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 1 000 bis 10 000	0,01 - 1
Temp. 20 - 35 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 8 A/dm <sup>2</sup>	

Beispiel C

	<u>Konzentration g/l</u>
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150 - 250
$\text{H}_2\text{SO}_4$	30 - 75
1,3-Dioxolanpolymerisat mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 5.000	0.1 - 0.2
Diäthylsafraninazodimethylanilin (Janus-Grün B)	0.001 - 0.01
Thiophen-2-sulfonsäure (Beispiel I, Tab. I)	0.001 - 0.01
Temp. 25 - 30 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm <sup>2</sup>	

- 28 -

909833 / 1129

Beispiel DKonzentration g/l

<chem>CuSO4.5H2O</chem>	150 - 250
<chem>H2SO4</chem>	30 - 75
1,3-Dioxolanpolymerisat mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 5.000	0,05 - 0,15
Thianthrensulfonsäure (Beispiel 4, Tab. I)	0,001-0,01

Temperatur 20 - 35 °C

Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm<sup>2</sup>.Beispiel EKonzentration g/l

<chem>CuBF4</chem>	150 - 425
<chem>HBF4</chem>	10 - 30
<chem>H3BO3</chem>	0 - 30
1,3-Dioxolanpolymerisat mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 5.000	0,1 - 0,3
Beispiel 7, Tabelle I	0,001 - 0,02
Janus-Grün B	0,001 - 0,02
Temperatur 20 - 35 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 - 10 A/dm <sup>2</sup> .	

Beispiel FKonzentration g/l

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  150 - 250

$\text{H}_2\text{SO}_4$  30 - 75

Polypropylenglykol mit einem  
durchschnittlichen Molgewicht  
von 350 - 750 0,05 - 0,2

Thianthrensulfonsäure 0,001 - 0,02

Dimethylsafraninazodimethylanilin 0,001 - 0,01

Temp. 20 - 35 °C

Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel GKonzentration g/l

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  150 - 250

$\text{H}_2\text{SO}_4$  30 - 60

Beispiel 12, Tabelle II 0,05 - 0,5

Phenyldisulfidsulfonsäure  
(Beispiel 5, Tab. I) 0,001 - 0,02

Janus-Grün B 0,001 - 0,01

Temp. 25 - 30 °C

Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel H

	<u>Konzentration g/l</u>
<chem>CuSO4.5H2O</chem>	150 - 250
<chem>H2SO4</chem>	30 - 60
Polypropylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 350 - 750	0,02 - 0,4
Beispiel 3, Tabelle I	0,001 - 0,02
Temp. 25 - 30 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm <sup>2</sup> .	

Beispiel I

	<u>Konzentration g/l</u>
<chem>CuBF4</chem>	150 - 425
<chem>HBF4</chem>	10 - 30
<chem>H3BO3</chem>	0 - 30
Beispiel 12, Tabelle II	0,02 - 0,3
Beispiel 2, Tabelle I	0,001 - 0,01
Janus-Schwarz R	0,001 - 0,01
Temp. 25 - 30 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 - 10 A/dm <sup>2</sup> .	

Beispiel JKonzentration g/l

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	150 - 250
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 - 60
Polypropylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 300-750	0,01 - 0,2
Janus-Grün B	0,001 - 0,02
Beispiel 13, Tabelle I	0,001 - 0,02
Temperatur 25 - 30 °C	
Durchschnittliche Kathodenstromstärke 5 A/dm <sup>2</sup> .	

Patentansprüche:

1. Wässriges saures galvanisches Kupferbad zur Abscheidung von duktilem glänzendem Kupfer, gekennzeichnet durch einen Badzusatz, bestehend aus einem organischen Sulfid, das mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthält und, im Gemisch damit oder chemisch gebunden, einem Polyäther, der mindestens 3, vorzugsweise 6 Äther-Sauerstoffatome enthält und frei von aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit mehr als 6 C-Atomen ist.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfid im Gemisch mit dem Polyäther in einer Konzentration von 0,0005 - 0,04 g/l vorliegt.
3. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyäther wenigstens 6 Äther-Sauerstoffatome enthält.
4. Bad nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfidverbindung in einer Konzentration von 0,0005 - 0,01 g/l vorliegt.

- 5.. Bad nach Anspruch 2 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyäther ein 1,3-Dioxolanpolymerisat ist, welches ein Molekulargewicht von wenigstens 296 hat.
6. Bad nach jedem der Ansprüche 2 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyäther die Gruppe  $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-)_x$  enthält, in welcher x gleich 3 oder mehr ist, oder die Gruppe  $(-\text{O}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-)_y$ , in der y einen Wert von 3 bis 10 hat.
7. Bad nach jedem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 0.001 bis 0.05 g/l einer in einem Bad löslichen Phenazinfarbe enthält, vorzugsweise Diäthyl-safranin-azo-dimethyl-anilin, Dimethylesafranin-azo-dimethyl-anilin oder Janus-Schwarz enthält.
8. Zusammensetzung zum Einschluß in ein saures Kupferplattierungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine organische Sulfidverbindung umfaßt, die wenigstens eine Sulfonsäuregruppe in der Beimischung mit einer Polyätherverbindung enthält, welche wenigstens drei und vorzugsweise wenigstens sechs Äthersauerstoffatome enthält und frei von aliphatischen Kohlenwasserstoffketten von mehr als sechs Kohlenstoffatomen ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Phenazinfarbe enthält.
10. Verfahren zur Elektroauflagerung biegsamen, glänzenden Kupfers, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer aus einem wässrigen, sauren Kupferplattierungsbad nach einem der Ansprüche 1 - 7 elektrisch aufgelagert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß für die Elektroauflagerung eine phosphorisierte Kupferanode verwendet wird.

909833 / 1129